

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-287880

(43)Date of publication of application : 18.12.1991

(51)Int.Cl.

D06N 3/14

B32B 27/40

D06N 3/08

(21)Application number : 02-085408

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : HIOKI KATSUHIRO  
AKAMATA KAZUTO  
TANI YUTARO

### (54) LEATHER-LIKE SHEET MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject excellent sheet having low resiliency, high softness and massive feeling by laminating a layer containing specific collagen powder, etc., and a layer containing a specific component to the coating surface of a sheet composed of a substrate layer and a coating layer made of an elastic polymer.

CONSTITUTION: A leather-like sheet similar to natural leather and having low resiliency, high softness, slimy feeling and excellent surface scratch resistance and abrasion resistance, etc., by preparing a sheet material consisting of a substrate layer composed of e.g. a polyurethane elastomer and a fiber aggregate (e.g. nonwoven cloth composed of entangled fibers) and a polyurethane elastomer coating layer applied to one surface of the substrate layer and laminating a layer composed of nonfibrous collagen powder having an average particle diameter of  $\leq 10 \mu\text{m}$  and an apparent bulk density of  $0.1-0.3\text{g/cm}^3$  and a polymer composed mainly of a polyurethane and a layer composed of a polyurethane and/or acrylic resin, an oil and fat and casein to the coating surface of the above sheet material.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-287880

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

D 06 N 3/14  
B 32 B 27/40  
D 06 N 3/08

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7141-4F

7141-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)12月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 皮革様シート状物

⑯ 特 願 平2-85408

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者	日 置 勝 洋	岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	赤 股 一 人	岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	谷 祐 太 郎	岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	岡山県倉敷市酒津1621番地
⑳ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅	

明 細 書

1. 発明の名称

皮革様シート状物

2. 特許請求の範囲

(1) 繊維集合体に弾性重合体を主体とした重合体を含有した基体層と弾性重合体を主体とした重合体の被覆層とからなる皮革様シート状物において、該被覆層の表面には非繊維状で平均粒径10 $\mu$ m以下かつ見掛け嵩密度0.1~0.3 g/cm<sup>3</sup>のコラーゲン粉末とポリウレタンを主体とした重合体よりなる層、ポリウレタンおよび/またはアクリル系樹脂、油脂およびカゼインよりなる層が積層されてなることを特徴とする皮革様シート状物。

(2) 第1項において表面に更にアクリル系樹脂またはポリウレタンと硝化綿ラッカーおよび油脂よりなる層が積層されてなることを特徴とする皮革様シート状物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は反発性が小さく、柔軟で、手に触れた感触がぬめり感を感じる表面を有し、天然皮革に類似した見た目の重厚感と色の深みがあり、表面強さに優れた皮革様シート状物およびその製造法に関するものである。

<従来の技術>

従来、繊維を主体とする基材の表面にポリウレタンを主体とする重合体の被覆層を有する皮革様シート状物において、反発性が小さく、柔軟で手に触れた感触がぬめり感を感じる表面を有し、表面強さに優れた皮革様シートについては多くの提案がある。とりわけ、表面の折れシワ形態、手に触れた感触、反発性などの改良について、皮革様シートの製造と構成を主体に使用原料、製造条件などが検討されて来た。例えば、皮革様シート状物の製造と構成の面からは、平均直径約20~200 $\mu$ mの蜂窩状多孔構造の多孔質表面を研削し、表皮(スキン層)を除去して露出表面の大部分の気泡直径が10 $\mu$ m以上になるようにし、その気泡露出表面に重合体被覆層を形成していわゆる銀面に仕上げ

た皮革シート状物が特公昭40-20273号公報、特公昭47-38623号公報、特公昭54-963号公報に提案されている。更に、本出願人は表面に孔の大きさが3~100 $\mu$ mのマイクロホールを多数有する多孔質構造の表面層の表面にポリウレタン溶液を塗布し、マイクロホールを整形して微細孔に仕上げた表面にマイクロホールを有する皮革様シート状物を特公昭56-10345号公報、特公昭56-10346号公報に提案している。

また、皮革様シートの被覆層へ天然皮革粉末やコラーゲンなどを混入して天然皮革類似の外観および質感を再現する試みも多数提案されている。例えば特公昭63-23644号公報、特公昭63-315677号公報等が挙げられる。これらの皮革様シートは単に粒径の大きい皮革粉末やコラーゲン粉末などを混入しているのみであり、表面には粉末によるざらつき感やかざつき感があり、天然皮革のようなぬめり感を得られない。

#### <発明が解決しようとする課題>

従来の皮革様シート状物が外観性能の改良、例

好ましくないものとなる。更に、表面の型押しによる賦型性が悪くなるなどの問題が生起する。

本発明は反発感が小さく、柔軟で、手で触れた感がタックのないぬめり感のある表面であって、表面の引っ張り強さ、摩耗強さ、表面層の破壊強さ等に優れ、更に、天然皮革に類似の表面および折れシワ形態を有しており、見た目の重厚感、柔軟さを感じる視覚的性能を併せもった皮革様シート状物を提供することにある。

#### <課題を解決するための手段>

本発明は、繊維集合体に弾性重合体を主体とした重合体を含有した基体層と弾性重合体を主体とした重合体の被覆層とからなる皮革様シート状物において、該被覆層の表面には非繊維状で平均粒径10 $\mu$ m以下かつ見掛け嵩密度0.1~0.3g/cm<sup>3</sup>のコラーゲン粉末とポリウレタンを主体とした重合体よりなる層、ポリウレタンおよび/またはアクリル系樹脂、油脂およびカゼインよりなる層が被覆されてなることを特徴とする皮革様シート状物であり、更にその表面にアクリル系樹脂またはポ

えば、折れシワ形態を天然皮革に類似させるとか、ドレープ性を改良して見た目の重厚感を得るとか、また、性能的には透気性、透湿性を高めることに検討の方向があった。しかし、従来の皮革様シート状物は柔軟であるが触感的にはかさかさした乾いた手触りであった。そこで、ぬめり感を持った柔軟な風合い、触感の皮革様シート状物とするために、柔軟剤や可塑剤あるいは風合い改良のための油剤で処理することも行われているが、これらの処理剤だけで処理した場合には処理剤特有のべとつきが生じたり、長時間経過すると処理剤のブリードやポリウレタンに好ましくない作用を及ぼすとかで、処理剤だけで触感を改良することは好ましくない。

一方、従来の多孔質層あるいは非多孔質層を有する皮革様シート状物の表面に、例えば、スキン層を除去せずに柔軟な重合体あるいは柔軟な重合体と油脂などの処理剤との組成物を塗布した場合には、表面の摩擦抵抗が大きくなり、耐摩耗性が悪くなったり、あるいは耐熱性が低下したりして

リウレタンと硝化綿ラッカーおよび油脂よりなる層が被覆されてなることを特徴とする皮革様シート状物である。

すなわち、本発明は、普通繊維、極細繊維および/またはその束状繊維、特殊多孔繊維などのいずれかの繊維で作られた織布、編布あるいは繊維絡合不織布などの繊維集合体に、ポリウレタン、アクリル系重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体などの合成ゴムなどの弾性重合体の群から選ばれた少なくとも1種類の弾性重合体を主体とした重合体を含有させて得た、弾性重合体を主体とした重合体と繊維集合体とからなる基体層、その基体層の一面にポリウレタン、可塑化ポリ塩化ビニルなど弾性重合体を主体とした重合体の多孔質層または非多孔質層を表面層としたシート状物を形成し、その表面にコラーゲン粉末を含有したポリウレタン組成物液を塗布・乾燥して皮革様シートとし、該皮革様シートの表面にポリウレタンおよび/またはアクリル系樹脂の水系分散液、油脂、乳化剤、

カゼイン水系分散液あるいは水溶液からなる樹脂組成液(I)を塗布し、乾燥して皮革様シート状を製造するものである。

更にまた、上記の皮革様シート状物の表面に、アクリル系樹脂エマルジョンまたはポリウレタンエマルジョンと硝化綿ラッカーの溶液との樹脂組成液および油脂、乳化剤とからなる有機溶剤を含む樹脂組成液(II)を塗布し、乾燥して塗膜層を形成させることによって皮革様シート状物を製造するものである。

本発明の基体層は、通常の繊維、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコールなどの合成繊維、再生セルロースなどの化学繊維、天然繊維、あるいは特殊形態の繊維、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリルなどの極細繊維あるいは少なくとも1成分を溶解除去することにより極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維などに変成することのできる多成分繊維から選ばれた繊維で構成されたニードルパンチや高速流体流

により絡合処理された繊維絡合不織布、繊維立毛編織布、不織布と編織布の積層布などの布帛から選ばれた1種類の布帛に、弾性重合体を主体とした合浸用組成液を含浸し、次いで必要に応じ、重合体の塗布用組成液を塗布して重合体の非溶剤中でスポンジ構造に凝固させ、多成分繊維を極細繊維束状繊維や特殊多孔繊維に変成し、必要に応じ更に弾性重合体を主体とした重合体被膜層を付与したシート状物である。

基体層として通常の繊維、特にポリエステルやポリアミド繊維からなるものを使用すれば皮革様シートとしたとき適度の膜と保型性に優れたものとなり、極細繊維束状繊維からなるものを使用すれば柔軟な風合いで鞣に加工したときトップラインがシャープに入り、また、特殊多孔繊維からなるものを使用すれば適度の膜と軽量性を合わせ持ったものとなり、表面のぬめり感や見た目の重厚感、深みのある色調などと相俟って高級感に溢れた人工皮革製品となる。

本発明で被膜層に使用するコラーゲンは、動物

いて見掛け嵩密度はJIS K 6721により求めたものである。

該コラーゲン粉末とポリウレタンを主体とした重合体の重量比は1:1~2:1の範囲である。コラーゲン粉末の量が少なくなるとコラーゲンの特徴が十分利用出来ず、また、逆にコラーゲンの量が多くなるとコラーゲン粉末が重合体により十分固定出来ず、皮膜強度が低下する。

本発明で、コラーゲン粉末と混合するポリウレタンは、平均分子量500~2500のポリマージオール、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルエーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどの群から選ばれた少なくとも1種類のポリマージオールと、有機ポリイソシアネート、例えば、芳香族ジイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタン4,4',4"-トリイソシアネートなどの群から選ばれた少なくとも1種類の有機ポリイソシアネ

の皮膚、骨、腱を酵素などにより処理精製し、高分子状のコラーゲン繊維を抽出し、コラーゲン繊維間に架橋反応させた後粉碎して得られる非繊維状の、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、見掛け嵩密度 $0.1\sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ のコラーゲン粉末であり、例えば昭和電工製のCX240やCX260などが挙げられる。該コラーゲンの平均粒径が $10\mu\text{m}$ より大きいとスムーズな面が得られず、ざらつき感が出るなど好ましくないものとなる。また、見掛け嵩密度が $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ より大きくなると、コラーゲン粒子の嵩高さが小さくなるため樹脂との親和性が低下し塗膜強度が小さくなる。更に、重合体溶液中に分散したときの安定性が悪く、溶液中でコラーゲン粒子が沈殿し、攪拌しても再分散出来なくなるといった問題点を有する。また、見掛け嵩密度が $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ より小さくなると、コラーゲン粒子の強度が小さくなり塗膜強度が小さくなる。従って、樹脂との接着性を上げスムーズな仕上げ面を得るためにはコラーゲンの平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下、見掛け嵩密度が $0.1\sim 0.3\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲が好ましい。なお、本発明にお

ートと、活性水素原子を少なくとも2個有する低分子化合物を鎖伸長剤として反応させて得たポリウレタンである。

コラーゲンとポリウレタンを主体とした重合体の組成物は重合体の溶液にコラーゲンが分散した分散液として表面に塗布する。塗布液には目的に応じて染料や顔料などの着色剤、安定剤、帯電防止剤、平滑剤などを添加して用いる。塗布する方法は、例えば、刻目を有するロール、平滑面ロールなどのロールを用いて塗布するロール塗布法、スプレー塗布法、表面接触法などの方法で塗布する。好ましい塗布方法は塗布の均一性の点からロール塗布法である。

塗布量は、乾燥コラーゲンの重量にして5~50 g/m<sup>2</sup>、好ましくは5~30 g/m<sup>2</sup>の範囲である。コラーゲンの塗布量が5 g/m<sup>2</sup>より少ないと表面全体がコラーゲン粉末で覆われないため、上に塗布する樹脂組成液との接着性が十分得られず、また、コラーゲンの塗布量が多い場合にも皮膜強度が低下し、耐久性に劣るものとなる。

ゼインの水溶液あるいは水系分散液を配合して水系樹脂組成液(I)とする。更に、水系樹脂組成液(I)には着色剤、例えば、無機顔料、有機顔料、金属錯塩染料、酸性染料などから選ばれた着色剤を添加しておくことも好ましい。そして、水系樹脂組成液(I)の好ましい樹脂組成物は樹脂100重量部に対して、油脂10~40重量部、乳化剤1~10重量部、カゼイン10~50重量部、着色剤1~20重量部の範囲で配合した樹脂組成物である。また、必要に応じて、例えば、光安定剤、酸化防止剤、撥水剤、撥油剤等の添加剤から選ばれた添加剤を添加しておくことも良い。この樹脂組成物は見掛け上水系分散液として使用するが、分散液には液の安定を損なわない範囲で少量の有機溶剤、例えば、エーテル類、アルコール類、ケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などの群から選ばれた有機溶剤を添加しておくことも良い。水系分散液中の樹脂組成物の濃度は5~30重量%の範囲であり、樹脂組成物の濃度が小さい

次に、本発明で、油脂およびカゼインと混合使用するポリウレタンは、前述のコラーゲンと混合使用するポリウレタンと同じものが使用できるが、このポリウレタンは最終的に水系分散液として使用する。また、アクリル系樹脂は、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メチルメタアクリル酸エステルなどのアクリル系モノマーの少なくとも1種類を重合して得たアクリル系樹脂、あるいはアクリル系モノマーと他のビニルモノマーとの共重合体であるアクリル系樹脂である。このアクリル系樹脂は最終的には水系分散液として使用する。また、重合体の配合剤として配合する油脂としては、例えば、ひまし油、あまに油、綿実油、けし油、桐油などの硬化油などの天然油脂、リシノール酸、クノレイン酸などの不飽和高級脂肪酸などから選ばれた1種類の油脂であり、乳化剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤などから選ばれた樹脂、樹脂組成物および油脂等を乳化させ得る活性剤からなる乳化剤である。それにカ

と塗布回数を多くしないと目的の効果が得られない。また、樹脂組成物の濃度が高いとコラーゲンを塗布した表面に十分なじまないのので目的とする効果が十分に得られない。この水系樹脂組成液(I)を塗布する方法は、例えば、刻目を有するロール、平滑面ロールなどのロールを用いて塗布するロール塗布法、スプレー塗布法、表面接触法などの方法により塗布する。好ましい塗布方法は、塗布の均一性や表面になじませ易いことなどからロール塗布法である。塗布量は樹脂組成物として20~100 g/m<sup>2</sup>の範囲である。塗布量が少ないと十分に目的が達せられないが、塗布量が多すぎると皮膜強度が小さくなったり、外観を損なうものとなる。

また、本発明の樹脂組成物を付与したシート状物の表面には、更に表面に塗膜層を付与してもよい。塗膜層を形成する樹脂組成物は、アクリル系樹脂またはポリウレタンのエマルジョンと硝化綿ラッカーの溶液との樹脂組成液を使用する。アクリル系樹脂またはポリウレタン(R)と硝化綿ラッ

カー(N)との樹脂混合比は重量比で(R)/(N)=40/60~20/80の範囲であり、この範囲を超えて硝化綿ラッカーの量が少ないと、表面摩擦抵抗が大きくなる。一方、硝化綿ラッカーの量が多くなると表面の触感が乾いた状態のものになったり、塗布層の接着強度が弱くなるなどして好ましくない。そして、この樹脂組成物に配合する油脂、乳化剤の配合比は上記の水系樹脂組成液(I)の組成物と同じ組成でよい。また、この樹脂組成物は見かけ上、水系樹脂組成液(II)として使用しても良いし、あるいは樹脂組成液の安定化を損なわず、かつ下層のポリウレタンとカラーゲンよりなる皮膜を損なわない有機溶剤、例えば、シンナー、エーテル類、アルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、トルエン、ベンゼン、キシレン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノン、ケトン類などの群から選ばれた少なくとも1種類の有機溶剤を添加した樹脂組成液(II)としておくことも良い。この、樹脂組成液(II)中の樹脂組成物の濃度は5~30重量%であり、この濃度範囲以外では十分に

樹脂組成物(I)あるいは樹脂組成物(I)および(II)を付与して得たシート状物は、乾燥し、皮革様シート状物としての仕上げ処理、例えば、エンボシング、揉み柔軟化処理、表面の色調あるいは光沢調整などを行って皮革様シート状物の製品を得る。

本発明で得た皮革様シート状物は、表面がタツクのないめめり感を有する触感であって、折れシワ形態およびドレープ性が天然皮革に類似し、見た目の重厚感と色の深みがあり、かつ色調が濃く見えるものとなり、表面強度に優れた皮革様シート状物となる。

本発明の皮革様シート状物は、スポーツシューズ、紳士靴などの靴甲革、靴、袋物、衣料、手袋などに使用するのに適している。

#### <実施例>

次に、本発明の実施態様を具体的な実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部および%はことわりのない限り、重量に関するものである。

良好な塗膜層を形成することが難しく好ましくない。この樹脂組成液(II)の塗膜層を形成させるために塗布する方法は、例えば、刻目を有するロール、平滑面ロールなどのロールを用いて塗布するロール塗布法、スプレー塗布法、表面接触法などの方法で塗布する。好ましい塗布方法は塗布の均一性や塗膜の透気性、透湿性の高さの点からロール塗布法である。樹脂組成液(II)の塗布量は樹脂組成物として20~50g/㎡の範囲である。樹脂組成物の塗布量が少ないと、柔軟性を損なわずにより光沢のある平滑面に仕上げるのが難しい。一方、塗布量が多くなると透気性、透湿性が損なわれ、外観性能としての折れシワ形態が悪いものとなる。また、この樹脂組成物の塗布によって表面塗膜層を形成する場合、十分な樹脂組成物(I)を付与しない状態で、表面に樹脂組成物(II)の塗膜層を形成すると、後で行う仕上げ処理で塗膜層が剥離するとか、十分なエンボシングが掛けられないとか、揉み皺が付かないとかの好ましくないものとなる。

#### 実施例1

基材シートとして、ポリエチレンテレフタレート分散成分、ポリエチレンを分散媒成分とする多成分繊維の絡合不織布に、青系着色剤を含むポリエチレンアジベート系ポリウレタンの20%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を含浸し、更に表面に150g/㎡の量塗布して40%DMF水溶液中で凝固後ポリエチレンを溶解除去して得た極細繊維束状繊維の不織布にポリウレタンが多孔質状態で含有してなる基体層の一面にポリウレタン微多孔質表面層を有するシートを用いた。この基材シートの表面に、ポリエステル系ポリウレタンの30%DMF溶液100部に平均粒径5μm、見掛け高密度0.25g/cm<sup>3</sup>のカラーゲン粉末50部を添加した組成液をグラビアロールを用いたロール塗布法により50g/㎡となるよう塗布し乾燥した。次に、該表面に塗布する水系樹脂組成液(I)とし、アクリル系樹脂エマルジョン(樹脂濃度45%)160部、黒色顔料配合カゼイン水系分散液(カゼイン濃度30%)100部、ひまし油を主体とした植物油乳化

液（植物油濃度50%）30部、および水200部からなる水系樹脂組成液〔I〕を調整し、樹脂組成物量（乾燥後の残留成分量）として80g/㎡になる量をグラビアロールを用いたロール塗布法により塗布し、乾燥した。次いで、梨地模様エンボスロールを用い、温度150℃で加熱エンボスを行って皮革様シート状物Aに仕上げた。

得られた皮革様シート状物Aは風合いが柔らかく、表面がタックのないぬめり感を有する触感であって、天然皮革に類似した深みのある黒度と見た目の重厚感を有するものであった。

この皮革様シート状物Aを用いて紳士靴および婦人靴を製作したところ、カーフ様の柔軟な風合いでトップラインがシャープに入り、高級感のあるものであった。

#### 実施例2

実施例1の水系樹脂組成液を塗布・乾燥した表面に、アクリル系樹脂エマルジョン（樹脂濃度45%）40部、硝化綿ラッカー溶液（樹脂濃度30%）100部、ひまし油を主体とした植物油乳化液（植

水系樹脂組成液〔I〕からなる樹脂層が剥がれ易く、表面に容易に傷が入ってしまうものであった。

#### 比較例2

実施例1の基材シート表面にポリウレタンとカラーゲンの組成物を付与することなく、実施例1で使用した水系樹脂組成液〔I〕を同様に塗布して乾燥し、表面がアクリル系樹脂組成物の塗膜層を形成したシート状物とし、同じ条件で加熱エンボスを行ったが、実施例1の条件では温度が高くて表面塗膜層が剥離してしまい、エンボスが掛けられなかった。そのために、エンボス温度110℃に下げて加熱エンボスを行い、更に揉み処理して皮革様シート状物Dに仕上げた。得られた皮革様シート状物Dは十分なエンボスが掛けられないために外観が悪く、更に表面樹脂の接着性が悪いため所どころにはがれを生じ、実用に耐えないものであった。

#### 実施例3

基材シートとして、織度1.5デニールのポリエステル短繊維の絡合不織布に実施例1と同様にポ

植物油濃度50%）30部、有機溶剤150部からなる樹脂組成液〔II〕を樹脂組成物量（乾燥後の残留成分量）として50g/㎡になる樹脂組成液〔II〕を刻目ロールを用いたロール塗布法で塗布し、乾燥して塗膜層を形成した。次いで、カーフ調模様のエンボスロールで加熱エンボスを行い、更に揉み処理して皮革様シート状物Bに仕上げた。

得られた皮革様シート状物Bは柔軟な風合と、天然皮革様の表面の折れシワ形態とぬめり感のある触感であり、皮革様シート状物Aよりも更に天然皮革に類似した深みのある色相と見た目の重厚感のあるものであった。

#### 比較例1

実施例1において、カラーゲン粉末として平均粒径30μm、見掛け嵩密度0.5g/cm<sup>3</sup>のカラーゲン粉末を用いる以外は同様にして皮革様シート状物Cに仕上げた。

皮革様シート状物Cは、表面はタックのないヌメリ感を有する触感であって、天然皮革に類似した深みのある黒度と見た目の重厚感はあるものの、

リエチレンアジペート系ポリウレタンを含浸・硬化して得たシートを用いた。この基材シートの表面に、ポリエステル-エーテル系ポリウレタンの30%DMF溶液100部に平均粒径7μm、見掛け嵩密度0.2g/cm<sup>3</sup>のカラーゲン粉末40部を添加した組成液をグラビアロールを用いたロール塗布法により40g/㎡塗布し乾燥した。この表面に、水系樹脂組成液〔I〕として、ポリカーボネート系ポリウレタンエマルジョン（樹脂濃度40%）180部、黒色顔料配合カゼイン水系分散液（カゼイン濃度30%）100部、植物油乳化液（植物油濃度50%）30部、ヒンダードアミン系光安定剤1部および水200部からなる水系樹脂組成液〔I〕を調整し、樹脂組成物量（乾燥後の残留成分量）として65g/㎡になる水系樹脂組成液量をロール塗布法で塗布し、乾燥してシート状物を得た。更に、この表面に樹脂組成液〔II〕として、ポリカーボネート系ポリウレタン85部、ポリオキシエチレン系ポリウレタン15部のポリウレタン混合エマルジョン（樹脂濃度40%）50部、硝化綿ラッカー溶液（樹脂濃度30%）

100部、黒系顔料2.5部、植物油乳化液（植物油濃度50%）30部、ヒンダードアミン系安定剤1.5部および有機溶剤150部からなる樹脂組成液〔Ⅱ〕を調整し、この樹脂組成液〔Ⅱ〕をシート状物Cの表面に樹脂組成物量として（乾燥後の残留組成分量）として $40\text{g}/\text{m}^2$ になる樹脂組成液〔Ⅱ〕をロール塗布法で塗布し、乾燥して塗膜層を形成した。このシート状物の表面をカーフ鋼模様のエンボスロールを用い、温度 $150^\circ\text{C}$ で加熱エンボスを行って皮革様シート状物Eに仕上げた。

得られた皮革様シート状物Eは、適度の腰があり、表面がしっとりしたぬめり感と、深みのある黒度を有していた。この皮革様シート状物Eを用いて紳士靴およびカメラケースを作製したところ、いずれも試型性および保型性に優れ、独特のぬめり感と色調と相俟って商品価値の高いものであった。

#### 実施例4

基材シートとして、6-ナイロンを分散媒成分、ポリスチレンを分散成分とする多成分繊維の絡合

脂組成液量をロール塗布法で塗布し、乾燥してシートを得た。次いで、表面塗膜層面に梨地模様のエンボスロールで加熱エンボスを行って皮革様シート状物を得た。この皮革様シートは更に蒸み処理して仕上げた。

得られた皮革様シート状物は見た目の重厚感があるが軽量で、表面はタックのないぬめり感と深みのある黒度があり、字振型平面摩耗試験器による荷重500g、回数1000回の摩耗試験結果は1級（異状無し）である。

この皮革様シート状物は靴やランドセル、スポーツシューズ用として好適の素材であった。

#### <発明の効果>

本発明の皮革様シート状物は、反発感が小さく、柔軟で、手で触れた感触がタックのないぬめり感のある表面であって、表面の引っ張り強さ、摩耗強さ、表面層の破壊強さ等に優れた皮革様シート状物である。更に、天然皮革に類似の表面および折れシワ形態を有しており、見た目の重厚感、柔軟さを感じる視覚的性能を併せもった皮革様シ-

不織布に、青系着色剤を含むポリエチレンアジベート系ポリウレタンの20%ジメチルホルムアミド（DMF）溶液を含浸し、更に表面に $150\text{g}/\text{m}^2$ の量塗布して40%DMF水溶液中で凝固後ポリスチレンを溶解除去して得た特殊多孔繊維の不織布にポリウレタンが多孔質状態で含有してなる基体層の一面にポリウレタン微多孔質表面層を有するシートを用いた。この基材シートの表面に、ポリエステル-エーテル系ポリウレタンの30%DMF溶液100部に平均粒径 $7\mu\text{m}$ 、見掛け嵩密度 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ のコラーゲン粉末40部を添加した組成液をグラビアロールを用いたロール塗布法により $40\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し乾燥した。この表面に、水系樹脂組成液〔Ⅰ〕として、ポリカーボネート系ポリウレタンエマルジョン（樹脂濃度40%）180部、黒色顔料配合カゼイン水系分散液（カゼイン濃度30%）100部、植物油乳化液（植物油濃度50%）30部、ヒンダードアミン系光安定剤1部および水200部からなる水系樹脂組成液〔Ⅰ〕を調整し、樹脂組成物量（乾燥後の残留組成分量）として $65\text{g}/\text{m}^2$ になる水系樹脂状物である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅